

METHOD FOR FORMING SILICON FILM AND MANUFACTURE OF SOLAR BATTERY

Abstract of JP2000031066

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a silicon film on a substrate under the condition where silane is uniformly doped from an inner part to an outer part, by using specified high-order silane formed of a first process to a third process in a liquid form. SOLUTION: A gate bulb 3 is set in an open state and a coating room 1 and a film forming room 2 are vacuum-exhausted. Helium is introduced to the film forming room 2 through a gas supply line 8. High-order silane expressed by  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  or  $\text{Si}_n\text{H}_{2n}$  ( $n$  is the integer of  $3 \leq n \leq 7$ ) is dissolved in the additive of phosphine in a first process. Then, high-order silane containing the additive is dropped on a glass substrate 9 on a spin coater 4 through a high-order silane supply line 6, and the whole face of the glass substrate 9 is coated lay silane with the rotation of the spin coater 4 in a second process. The temperature of high-order silane containing additive on the glass substrate 9 is raised to 35 deg.C with the temperature inclination of 100 deg.C, the temperature of the substrate is held for thirty minutes and a silicon film having an n-type conduction type is formed.

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-31066

(P2000-31066A)

(43)公開日 平成12年1月28日(2000.1.28)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\*(参考)

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/205

4 G 0 7 2

C 0 1 B 33/02

C 0 1 B 33/02

5 F 0 4 5

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

V 5 F 0 5 1

X

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全10頁)

(21)出願番号

特願平10-195985

(22)出願日

平成10年7月10日(1998.7.10)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 高寺 勉

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社内

(74)代理人 100086737

弁理士 岡田 和秀

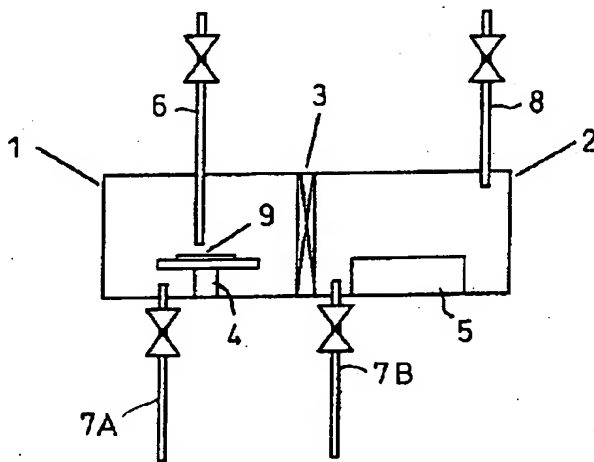
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリコン膜の形成方法及び太陽電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】不純物をドーピングしたpoly-Si膜やa-Si膜の形成に適したシリコン膜、ならびに太陽電池の製造方法の提供。

【解決手段】一般式 $S_{in}H_{2n+2}$  或いは $S_{in}H_{2n}$  ( $n$ は $3 \leq n \leq 7$ の整数)で表される高次シランに、周期律表第3族または第5族に属する原子を含有する添加物を添加し、添加物含有高次シランを得る第1工程と、第1工程で得た添加物含有高次シランを、液体状態で基板上に塗布する第2工程と、第2工程で基板上に塗布した添加物含有高次シランの分解反応により、周期律表第3族または第5族原子を含んだシリコン膜を形成する第3工程とを含むことで、不純物ドーピングしたSi膜を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の第1工程～第3工程からなる、一般式  $S_{in}H_{2n+2}$  或いは  $S_{in}H_{2n}$  ( $n$ は  $3 \leq n \leq 7$  の整数) で表される高次シランを液体状で用いるシリコン膜の形成方法。

## 第1工程

高次シランに周期律表第3族または第5族に属する原子を含有する添加物を添加し、添加物含有高次シランを得る工程。

## 第2工程

第1工程で得た添加物含有高次シランを、基板上に塗布する工程。

## 第3工程

第2工程で基板に塗布した添加物含有高次シランの分解反応により、周期律表第3族または第5族原子を含んだシリコン膜を形成する工程。

【請求項2】 請求項1記載のシリコン膜の形成方法であって、前記第3工程を、前記添加物が含有する原子と同じ原子を含有する物質の雰囲気下、あるいはこの物質と不活性ガスとの混合ガスの雰囲気下において行うことを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項3】 請求項1または2記載のシリコン膜の形成方法であって、前記第1工程において、前記添加物を高次シランに添加するに際して、圧力をかけることを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項4】 請求項1または2記載のシリコン膜の形成方法であって、前記第1工程において、高次シランの塗布直前に、前記添加物を高次シランに混合することを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項5】 請求項1または2記載のシリコン膜の形成方法であって、前記第1工程において、前記添加物を予め有機溶媒に溶解させた溶液を作成したうえで、高次シランの塗布直前に、この溶液と前記高次シランとを混合させることを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項6】 太陽電池を構成する各半導体層のうち、少なくとも一層は前記請求項1ないし5のいずれかに記載のシリコン膜形成方法により形成することを特徴とする太陽電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、LSI、薄膜トランジスタ、感光体、太陽電池等に用いられるシリコン膜の形成法、並びに太陽電池の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、多結晶シリコン膜（以下「poly-Si膜」と称す。）やアモルファスシリコン膜（以下「a-Si膜」と称す。）の形成方法としては、シランガスを用いた熱CVD（Chemical Vapor Deposition）法、プラズマCVD法、光CVD法等が利用されており、一般にはpoly-Si膜では熱CVD法が、a-Si膜ではプラ

ズマCVD法が、それぞれ広く用いられて工業化されている。

【0003】 高次シランガスを用いたCVD法としては、高次シランガスを大気圧以上の圧力で熱分解する方法（例えば、特公平4-62073号公報）、環状シランガスを熱分解する方法（例えば、特公平5-469号公報）、分岐シランガスを用いる方法（例えば、特開昭60-26665号公報）、トリシラン以上の高次のシランガスを480℃以下で熱CVDを行う方法（例えば、特公平5-56852号公報）等が提案されている。

【0004】 しかしながら、これらのCVD法はa-Si膜に適した製法であって、poly-Si膜に十分適した製法とはいえなかった。さらには、これらのCVD法には、1. 気相反応を用いるため気相で粒子が発生し装置の汚染やデバイスの歩留まり低下等の問題を生じる、2. 原料をガス状にしたうえで用いるため、表面に凹凸のある基板には良好なステップカバレッジを持つ膜を得にくい、3. 膜形成速度が遅くスループットが低い、4. 高価な高真空装置が必要となる、5. 特に、プラズマCVD法においては、高周波発生装置等の複雑で高価な装置が必要となる、といった不都合があった。

【0005】 そこで、これらの問題を回避するために、従来から、気相反応ではなく高次シランを液体状にして用いる製法（例えば、特開平7-267621号公報）が提案されている。この製法の概要は次の通りである。すなわち、高次シランを液体状態で基板上に塗布した後、基板を昇温させることで、高次シランの塗布膜に昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で分解反応させ、これによって基板上にシリコン膜を形成しようとするものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、高次シランを液体状態で基板上に塗布するシリコン膜の形成方法においては、LSI、薄膜トランジスタ、太陽電池等の光電変換装置等の電子デバイス等の製造において必須となるp型或いはn型の導電型を有するpoly-Si膜、すなわち、不純物ドーパドpoly-Si膜を形成することができなかった。

【0007】 そこで、本発明は上記問題点を解決するものであり、その目的とするところは、不純物をドーパドしたシリコン膜（poly-Si膜、a-Si膜）の形成に適したシリコン膜の形成方法、ならびに太陽電池の製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、以下の第1工程～第3工程からなる、一般式  $S_{in}H_{2n+2}$  或いは  $S_{in}H_{2n}$  ( $n$ は  $3 \leq n \leq 7$  の整数) で表される高次シランを液体状で用いるシリコン膜の形成方法である。第1工程は、高次シランに周期律表第3族または第5族に属する

原子を含有する添加物を添加し、添加物含有高次シランを得る工程である。第2工程は、第1工程で得た添加物含有高次シランを、基板上に塗布する工程である。第3工程は、第2工程で基板上に塗布した添加物含有高次シランの分解反応により、周期律表第3族または第5族原子を含んだシリコン膜を形成する工程である。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態であるシリコン膜の形成方法について説明する。このシリコン膜の形成工程は、以下に示す第1～第3工程を含んでい

#### 【0010】第1工程

本実施の形態で用いる高次シランは、一般式  $S_{1n}H_{2n+2}$  或いは  $S_{1n}H_{2n}$  ( $n$ は  $3 \leq n \leq 7$  の整数) で表されるものである。具体的には、トリシラン [ $S_{13}H_8$ ]、テトラシラン [ $S_{14}H_{10}$ ]、ペンタシラン [ $S_{15}H_{12}$ ]、ヘキサシラン [ $S_{16}H_{14}$ ]、ヘプタシラン [ $S_{17}H_{16}$ ]、シクロトリシラン [ $S_{13}H_6$ ]、シクロテトラシラン [ $S_{14}H_8$ ]、シクロペンタシラン [ $S_{15}H_{10}$ ]、シクロヘキサシラン [ $S_{16}H_{12}$ ]、シクロヘプタシラン [ $S_{17}H_{14}$ ] 等、あるいはこれらの異性体が挙げられる。また、本発明でいう高次シランには、上記化合物自体、その各種混合物はもちろん、さらには高次シランからシリコン膜を形成する際に、その製造時あるいはシリコン膜の物性値に影響を与えることのない各種溶媒に溶解したものまで含む。なお、上記化合物自体、および各種混合物から高次シランを構成した場合には、高次シランを各種溶媒に溶解させる工程が不要になるうえ、高次シランに対して溶媒側から不純物が混入するといった不都合が起きる可能性をゼロにすることができる、という利点がある。

【0011】一方、上記高次シランに添加する添加物(ドーパント源の供給源として高次シランに含有させる物質)に適するものとしては、ホウ素[B]、アルミニウム[A1]、ガリウム[Ga]、インジウム[In]、タリウム[Tl]といった周期律表第3族原子を含有する物質(化合物等)、または、リン[P]、砒素[As]、アンチモン[Sb]、ビスマス[Bi]といった周期律表第5族原子を含有する物質(化合物等)である。

【0012】これら添加物の具体例をいえば、次の通りである。すなわち、周期律表第3族の原子を含有する物質としては、ジボラン [ $B_2H_6$ ]、テトラボラン [ $B_4H_{10}$ ]、ヘキサボラン [ $B_6H_{10}$ ]、ヘプタボラン [ $B_7H_8$ ]、ヘキサボラン [ $B_6H_{10}$ ]、カボラン [ $B_{10}H_{14}$ ]、トリメチルホウ素 [ $B(C_2H_5)_3$ ]、トリフェニルホウ素 [ $B(C_6H_5)_3$ ] 等が挙げられる。また、周期律表第5族の原子を含有する物質としては、ホスフィン [ $PH_3$ ]、ジホスフィン [ $P_2H_4$ ]、トリメチルホスフィン [ $(CH_3)_3P$ ]、トリエチルホスフィン [ $P(C_2H_5)_3$ ]、トリフェニルホスフィン [ $P(C_6H_5)_3$ ]、アルシン [ $AsH_3$ ]、トリメチルアル

シン [ $As(CH_3)_3$ ]、トリエチルアルシン [ $As(C_2H_5)_3$ ]、トリフェニルアルシン [ $As(C_6H_5)_3$ ]、スチビン [ $SbH_3$ ]、トリメチルスチビン [ $Sb(CH_3)_3$ ]、トリエチルスチビン [ $Sb(C_2H_5)_3$ ]、トリフェニルスチビン [ $Sb(C_6H_5)_3$ ] 等が挙げられる。

【0013】そして、前記の高次シランを液体状態にしたうえで、上記添加物をあらかじめ溶解させておくか、あるいは、基板上に塗布する直前に添加しておく。液体状態の高次シランにこれら添加物を添加する(混合させる)方法としては、次の方法があげられる。すなわち、添加物を高次シランに添加するに際して圧力をかける。また、高次シランの塗布直前に添加物を高次シランに添加する。もしくは添加物を予め有機溶媒に溶解させた溶液を作製したうえで、高次シランの塗布直前にこの溶液を高次シランに添加すればよい。なお、ここでいう塗布直前という概念は、換言すれば、添加物が添加された液体状高次シランは、時間を置かずに直ちに基板上に塗布されることを意味しており、塗布直前とは、それぐらい時間猶予のない時間的間隔をいう。

【0014】このようにして高次シランへの添加物の添加時期を塗布直前に設定すれば、再現性良く、均一な状態を保ちながらドーピングすることが可能となるうえ、必要によりドーピング量を調整することが可能となるという利点がある。

【0015】上記添加物が溶解可能な有機溶媒としては、次に示す第1、第2の溶媒がある。第1の溶媒は、 $C_mH_n$  ( $m$ は  $4 \leq m \leq 16$  の整数、 $n$ は  $10 \leq n \leq 34$  の整数) で表される飽和炭化水素類、不飽和炭化水素類、あるいは芳香族類である。第2の溶媒は、 $C_xH_yO_z$  ( $x$ は  $2 \leq x \leq 16$ 、 $y$ は  $6 \leq y \leq 34$ 、 $z$ は  $1 \leq z \leq 3$ ) で表されるアルコール類、エーテル類、あるいはこれらの混合溶媒である。これら第1、第2の溶媒の具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、プチルベンゼン、スチレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エタノール、ペンタノール、ブタノール、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、トリオキサン、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、グリセリンエーテル、アセトール等がある。

#### 【0016】第2工程

そして、上記添加物を添加した高次シランを液体状態で基板上に塗布する。本発明でいう基板とは、シリコン等の半導体材料、ガラス、金属、セラミックス、耐熱性高分子等の材料からなるものが例として挙げられる。また、液体状態の高次シランを基板上に塗布する方法としては、スピンコート法、ディップコート法、スプレーコー

ト法、バーコート法、カーテンコート法等がある。一般に用いられているスピコート法を用いて、液体状態で高次シランを基板に塗布する場合には、スピナーの回転数は100~10000rpm, 好ましくは300~6000rpmとする。

#### 【0017】第3工程

次に、基板に塗布した添加物含有高次シランを分解反応させることで、添加物由来の不純物がドーパされたシリコン膜を形成する。ここでの分解反応の条件等に特に制限はなく、加熱による反応、あるいは紫外光、電子線などの照射による方法が可能である。好ましくは、加熱による方法が挙げられ、その具体例としては、例えば、特開平7-267621号公報に記載がある。また、これらの方法によれば、得られるシリコン膜の膜厚を2nm~50μm程度の範囲で自由に選択することができる。

【0018】上記第2、第3工程（液体状態にした高次シランの基板への塗布工程及び高次シランの分解工程）を行う際には、その作業雰囲気を次のようにするのが好ましい。すなわち、高次シランに含有させる添加物と同じ周期律表第3族若しくは第5族に属する原子を含有するガスからなる気体状雰囲気あるいはこのガスと不活性ガスの混合ガスからなる気体状雰囲気中において、上記工程を行うのが好ましい。

【0019】このような雰囲気にするのは、次のような理由によっている。すなわち、添加物含有高次シランを液体状態で塗布する工程においては、塗布した高次シランの膜から添加物の一部が外部に放出されるのは避けられない。さらには、塗布した高次シランを分解反応させて基板上にシリコン膜を形成する工程においても、添加物の一部が高次シランの膜の外部に放出されるのは避けられない。そのため、最終的にシリコン膜に添加されるドーパ量は、このような添加物の放出により減少してしまう。このような添加物の減少に対しては、高次シランから放出される添加物の分だけ外部からドーパント源となる原子を補えばよい。このことを鑑み、本発明では、ドーパント源の補充源として雰囲気ガスを用いており、そのために、高次シランに混合する添加物と同じ周期律表第3族若しくは第5族に属する原子を有する物質を雰囲気ガス中に添加している。これにより、雰囲気ガスからドーパント源を補うことができ、シリコン膜中のドーパ量は減少しなくなる。ただし、シリコン膜中に均一に不純物をドーパさせるためには、なるべくドーパント源は高次シランに直接混合させる添加物で賄うようにするのが好ましく、そのため、雰囲気ガス中に添加する上記物質の濃度は極力少なくするのが好ましい。

【0020】次に、本発明のシリコン膜の形成方法を用いた太陽電池の製造方法の一例について、説明する。

【0021】その製法の概略は次の通りである。すなわち、上記した実施の形態のシリコン膜形成方法で形成した周期律表第3族原子を含んだシリコン膜をp層とし、

上記した実施の形態の方法で形成した周期律表第5族原子を含んだシリコン膜をn層とし、不純物を含有しない高次シランから上記方法と同様にして形成したシリコン膜をi層として、電極のついた基板（基板が導電性の場合は電極不要）上に積層し、その上に電極を作製する。

【0022】その製法の詳細は次の通りである。すなわち、ガラス基板上にアモルファスシリコン太陽電池を作製するには、まず、ガラス基板にSnO<sub>2</sub>等の透明導電膜を形成する。そして、ホウ素等の周期律表第3族に属する原子を含有する添加物が添加された高次シランを用意し、この高次シランを液体状態で透明電極膜上に塗布する。さらに、ガラス基板に対して加熱処理等の処理を施すことで塗布した高次シランを分解反応させ、これにより、透明電極膜上に、p型a-Si層（周期律表第3族に属する原子からなる不純物がドーパされたシリコン膜）を形成する。

【0023】次に、不純物が添加されていない高次シランを用意し、この高次シランを液体状態でp型a-Si層上に塗布する。さらに、ガラス基板に対して加熱処理等の処理を施すことで、塗布した高次シランを分解反応させてp型a-Si層上にi型a-Si層を形成する。

【0024】さらに、リン等の周期律表第5族に属する原子を含有する添加物が添加された高次シランを用意し、この高次シランを液体状態でi型a-Si層上に塗布する。そして、ガラス基板に対して加熱処理等を施すことで塗布した高次シランを分解反応させ、これにより、i型a-Si層上に、n型a-Si層（周期律表第5族に属する原子からなる不純物がドーパされたシリコン膜）を形成する。

【0025】次に、銀（Ag）等の電極をn型a-Si層上に形成することで、アモルファスシリコン太陽電池が完成する。

【0026】結晶系太陽電池を作製する場合には、リン等の周期律表第5族に属する原子を含有する添加物が添加された高次シランを用意し、この高次シランを液体状態でp型結晶Si基板表面上に塗布する。そして、p型結晶Si基板に対して加熱処理等の処理を施すことで塗布した高次シランを分解反応させ、これにより、p型結晶Si基板上にn型poly-Si層（周期律表第5族原子からなる不純物がドーパされたシリコン膜）を形成する。

【0027】次に、n型poly-Si層上にTi/Pd/Ag電極を形成する一方、p型結晶Si基板の裏面にAl電極を形成することで、結晶系太陽電池が完成する。

【0028】結晶/アモルファスハイブリッド型太陽電池を作製する場合には、リン等の周期律表第5族に属する原子を含有する添加物が添加された高次シランを用意し、この高次シランを液体状態でp型結晶Si基板表面上に塗布する。そして、p型結晶Si基板に対して加熱処理等の処理を施すことで塗布した高次シランを分解反応させ、これにより、p型結晶Si基板上に、n型poly

—S i層（周期律表第5族に属する原子からなる不純物がドーピングされたシリコン膜）を形成する。

【0029】次に、ホウ素等の周期律表第3族に属する原子を含有する添加物が添加された高次シランを用意し、この高次シランを液体状態でn型poly—S i層上に塗布する。そして、p型結晶S i基板に対して加熱処理等の処理を施すことで塗布した高次シランを分解反応させ、これにより、n型poly—S i層上に、p型a—S i層（周期律表第3族に属する原子からなる不純物がドーピングされたシリコン膜）を形成する。

【0030】次に、不純物を添加されていない高次シランを用意し、この高次シランを液体状態でp型a—S i層上に塗布する。そして、このp型結晶S i基板に対して加熱処理等の処理を施すことで塗布した高次シランを分解反応させて、これにより、p型a—S i層上にi型a—S i層を形成する。

【0031】さらに、リン等の周期律表第5族に属する原子を含有する添加物が添加された高次シランを用意し、この高次シランを液体状態でi型a—S i層上に塗布する。そして、p型結晶基板に加熱処理等の処理を施すことで塗布した高次シランを分解反応させ、これにより、i型a—S i層上に、n型a—S i層（周期律表第5族に属する原子からなる不純物がドーピングされたシリコン層）を形成する。

【0032】次に、このn型—a—S i層上にAg等の電極を形成する一方、p型結晶S i基板裏面にAl電極を形成することで結晶／アモルファスハイブリット型太陽電池が完成する。

#### 【0033】実施例

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。

【0034】〔実施例1〕本実施例では、実験装置として図1に示した装置を使用した。この装置は、塗布室1と成膜室2とが互いに連通した状態で並列配置されており、塗布室1と成膜室2との間には、ゲートバルブ3が設けられている。塗布室1内にはスピンコーター4が設けられており、成膜室2内には加熱ヒーター5が設置されている。また、塗布室1には、塗布室1に液体状の高次シランを供給する供給ライン6と、塗布室1内のガスを排気する排気ライン7Aとが接続されており、成膜室2には、成膜室2に雰囲気ガスを供給するガス供給ライン8と、成膜室2内の排ガスを排気する排気ライン7Bとが接続されている。

【0035】また、本実施例では、シリコン膜の材料となる高次シランとして、テトラシラン15wt%、ペンタシラン50wt%、ヘキサシラン30wt%、ヘプタシラン5wt%の混合物を使用した。さらには、このような高次シランに、添加物として、ホスフィン80mgを添加した。添加に際しては、液体状態の高次シラン30ccに5MPaの圧力をかけてボンベ内に高圧封入したうえで、この液体状態の高次シランにホスフィンを溶解

させることで、ホスフィンを高次シランに添加してボンベに貯蔵した。

【0036】このようにして添加物を含有させた高次シランを用いて、上述した装置により、以下に示す手順でシリコン膜の成膜を行った。

【0037】まず、ゲートバルブ3を開の状態にして、塗布室1及び成膜室2を $2 \times 10^{-4}$  Paまで真空排気する。そして、ガス供給ライン8を通じてヘリウムを30kPaまで成膜室2に導入した後、添加物（ホスフィン）を溶解させた高次シランの1.5ccを液体状態で高次シラン供給ライン6を通じて、スピンコーター4上のガラス基板9に滴下する。そして、滴下した液体状態の高次シランをスピンコーター4の回転によりガラス基板9全面に均一に塗布する。

【0038】次に、ガス供給ライン8から塗布室1および成膜室2内の雰囲気中にホスフィン（気体）を導入することで、塗布室1及び成膜室2内を150kPaまで加圧する。そして、この状態で、ガラス基板9を加熱ヒーター5上に移動させて、ゲートバルブ3を閉じる。その後、ガラス基板9を毎分100℃の温度勾配により350℃まで昇温したのち、30分間基板温度を保持してガラス基板9上にn型の導電型を有するシリコン膜を膜厚220nmで成膜した。このようにして成膜されるシリコン膜はアモルファスシリコン膜（a—S i膜）となる。

【0039】〔実施例2〕本実施例では、実験装置として図2に示す装置を使用した。この装置は、基本的には、実施例1と同様の構成を備えており、同一ないし同様の部分には同一の符号を付しており、それらについての説明は省略する。この装置は、液体状態の添加物含有高次シランの供給構成に特徴がある。すなわち、この装置は、液体状態の高次シランの供給ライン10と、液体状態の添加物の供給ライン11と、ガス供給ライン12とを備えており、これら3管の供給ライン10、11、12は、1管に合流されたのち、その合流管13が塗布室1に接続されている。合流管13は塗布室1の上方から下向きに配管させて塗布室1に接続されており、その中途部はSの字状に都合2回屈曲されている。合流管13の屈曲部分の下側屈曲部13aには、液体攪拌装置（小型スターラー）14が設けられている。

【0040】高次シランとしては実施例1と同様のもの（テトラシラン15wt%、ペンタシラン50wt%、ヘキサシラン30wt%、ヘプタシラン5wt%の混合物）を使用した。さらには、添加物としてジホスフィンを使用した。

【0041】このような構成を有する高次シランおよび添加物を用いて、上述した装置により、以下に示す手順でシリコン膜の成膜を行った。

【0042】まず、ゲートバルブ3を開の状態にして、塗布室1及び成膜室2を $2 \times 10^{-4}$  Paまで真空排気す

る。そして、ガス供給ライン8を通じてヘリウムガスを60kPaまで成膜室2および塗布室1に注入した後、高次シラン供給ライン10に高次シランを1.5cc供給するとともに、添加物供給ライン11に添加物(ジホスフィン)を4.0mg供給する。高次シランおよびジホスフィンは共に液体状態で供給しており、供給後には合流管13の下側屈曲部13aに停留する。そこで、停留している液体状態の高次シランおよび液体状のジホスフィンを液体攪拌装置14により十分に攪拌、混合する。高次シランおよびジホスフィンの十分なる攪拌、混合を行ったのち、ガス供給ライン12にホスフィンガスを供給することで、下側屈曲部13aに停留している液体状態の高次シラン(ジホスフィン含有)を塗布室1に押し出して、ガラス基板9上に滴下する。そして、滴下した液体状態の高次シランをスピコーター4の回転によりガラス基板9の全面に均一に塗布する。

【0043】次に、ガス供給ライン12、8を通じて塗布室1及び成膜室2内にホスフィンガスを導入して150kPaに保ちながら、ガラス基板9を毎分100℃の温度勾配で350℃まで昇温した後、30分間基板温度を保持してガラス基板9上にn型の導電型を有する膜厚220nmのシリコン膜を成膜する。このようにして成膜されるシリコン膜は、アモルファスシリコン膜(a-Si膜)となる。

【0044】【実施例3】実施例2と同一の高次シラン、添加物の使用、および同一の装置の使用により、シリコン膜を形成した。ただし、液体状態の高次シラン(添加物含有)を塗布したガラス基板9の加熱条件が実施例2とは異なっている。すなわち、液体状態の高次シランを塗布したガラス基板9を毎分100℃の温度勾配で700℃まで昇温した後、10分間基板温度を保持してガラス基板9上に、n型の導電型を有する膜厚340nmのシリコン膜を成膜した。このようにして成膜されるシリコン膜は、ポリシリコン膜(poly-Si膜)となる。

【0045】【実施例4】本実施例は、基本的には実施例1と同様の製法であるが、添加物としては、ホスフィンに代わり、ジボランを用いた。そして、液体状態の高次シラン30ccに5Mpaの圧力をかけたうえで、気体状態のジボラン250mgをボンベ内に高圧封入して貯蔵した。そして、以上のようにして添加物(ジボラン)を含有させた液体状態の高次シランを用いて、実施例1と同様の方法によりガラス基板9上にp型の導電型を有する膜厚220nmのシリコン膜を成膜した。このようにして成膜されるシリコン膜はアモルファスシリコン膜(a-Si膜)となる。

【0046】【実施例5】本実施例は、添加物としてジホスフィンの代わりにヘキサボラン20mgを、雰囲気添加到する物質としてホスフィンの代わりにジボランを、それぞれ使用した以外は実施例2と同様にしてガラ

ス基板9上にp型の導電型を有する膜厚210nmのシリコン膜を形成させた。このようにして成膜されるシリコン膜は、アモルファスシリコン膜(a-Si膜)となる。

【0047】【実施例6】本実施例は、実施例5と同様の製法によりガラス基板9にシリコン膜を形成するのであるが、高次シランを液体状態で塗布したガラス基板9の加熱条件が若干、実施例5とは異なっている。すなわち、毎分100℃の温度勾配で700℃まで昇温させたのち、10分間基板温度を保持することで、ガラス基板9上にp型の導電型を有する膜厚340nmのシリコン膜を成膜した。このようにして成膜されるシリコン膜はポリシリコン膜(poly-Si膜)となる。

【0048】【実施例7】本実施例は、添加物として、溶媒に添加物を予め溶解させたものを用いている点に特徴がある。また、高次シランは実施例2と同一のものを、装置としても実施例2で用いた装置を用いている。さらには、雰囲気中には、添加物に含まれるドーパント源と同一の原子を含有する物質を混合させている。以下、その製法の詳細を説明する。

【0049】デカボラン3.5gを予めベンゼン100ccに溶解し、その添加物溶液を保管しておく。そして、ゲートバルブ3を開の状態にして、塗布室1及び成膜室2を $2 \times 10^{-4}$ Paまで真空排気したうえで、ガス供給ライン12、8からヘリウムガスを60kPaまで導入した後、予め作成しておいた上記添加物溶液の0.3ccを添加物供給ライン11に注入し、さらに、液体状態にした上記高次シラン1.5ccを高次シラン供給ライン10に注入する。注入した添加物溶液および液体状態の高次シランとを合流管13の下側屈曲部13aにおいて液体攪拌装置14で十分に攪拌、混合した後、ガス供給ライン12にヘリウムガスを供給することで、下側屈曲部13aに停留している液体状態の高次シラン(添加物含有)を塗布室1に押し出して、ガラス基板9上に塗布する。

【0050】次に、真空排気しながら塗布室1および成膜室2を90℃に昇温することで、添加物溶液中に含まれるベンゼンを蒸発除去する。ベンゼンを完全に除去した後、ガス供給ライン12、8から塗布室1及び成膜室2内にジボランガスを150kPaまで導入する。そして、ガラス基板9を毎分100℃の温度勾配で350℃まで昇温させる。さらに、30分間基板温度を保持してガラス基板9上に、p型の導電型を有する膜厚230nmのシリコン膜を成膜した。このようにして成膜されるシリコン膜は、アモルファスシリコン膜(a-Si膜)となる。

【0051】【実施例8】本実施例は、実施例1と同様の方法および装置でシリコン膜を形成しているのであるが、塗布室1および成膜室2中の雰囲気構成に特徴がある。すなわち、実施例1では、添加物が含有するドー



パント源（原子）と同じ原子を含有する物質を含有しているが、本実施例では、このような物質を雰囲気中に含有させておらず、この点に特徴がある。以下、説明する。

【0052】ゲートパルス3を開放した状態で、ガス供給ライン8から塗布室1、成膜室2にヘリウムガスを60 kPaまで導入する。そして、高次シラン供給ライン6を通じて実施例1と同一の高次シラン（添加物含有）を液体状態でガラス基板9上に塗布する。さらに、再度ガス供給ライン8からヘリウムガスを導入して塗布室1、成膜室2内を200 kPaまで加圧する。この雰囲気の下、毎分100℃の温度勾配で350℃まで昇温して、30分間基板温度を保持することで、ガラス基板9上にn型の導電型を有する膜厚210 nmのシリコン膜を成膜した。このようにして成膜されるシリコン膜は、実施例1と同様、アモルファスシリコン膜（a-Si膜）となる。

【0053】〔実施例9〕本実施例は、実験装置として図3に示す装置を使用した。この装置は、基本的には、図2に示す装置と同様であるが、加熱ヒータ5の上方に波長400 nm以下の光を照射する低圧水銀ランプ15を設けたことに図2の装置にはない特徴がある。それ以外の装置構成および、高次シランおよび添加物の各条件は、実施例2と同一の条件でガラス基板9にシリコン膜を形成した。

【0054】すなわち、添加物を含有させた高次シランを液体状態で、スピコーター4の回転によりガラス基板9上に塗布したのち、ガス供給ライン12、8を通じて塗布室1及び成膜室2内にホスフィンガスを導入して150 kPaに保ちながら、ガラス基板9を毎分100℃の温度勾配で350℃まで昇温し、さらに、30分間基板温度を保持した。本実施例では、このような加熱処理に際して、ガラス基板9に、低圧水銀ランプ15により波長400 nm以下の光を加熱中のガラス基板9に照射してn型の導電型を有する膜厚220 nmのシリコン膜を成膜した。このようにして成膜されるシリコン膜は、アモルファスシリコン膜（a-Si膜）となる。

【0055】以上は、不純物をドーピングしたシリコン膜をガラス基板9に形成した実施例である。次に、各種太陽電池の製造方法の実施例を説明する。

【0056】〔実施例10〕本実施例では、実験装置として図2に示す装置を使用し、基板として、SnO<sub>2</sub>膜（透明導電膜）を形成したガラス基板20を使用して、アモルファスシリコン太陽電池を作製した。アモルファスシリコン太陽電池は、図4に示すように、ガラス基板20上に、SnO<sub>2</sub>膜21と、p型a-Si膜22と、i型a-Si膜23と、n型a-Si膜24とを順次積層形成し、さらに、n型a-Si膜24上に、Ag電極25を形成して構成されている。

【0057】また、本実施例では、高次シランとして、

実施例1と同様のもの（テトラシラン15 wt %、ペンタシラン50 wt %、ヘキサシラン30 wt %、ヘプタシラン5 wt %の混合物）を使用した。添加物としては、実施例5と同様のヘキサボランや、実施例2と同様のジホスフィンを用いた。

【0058】まず、添加物としてヘキサボランを用いる実施例5と同様の方法により、ガラス基板20のSnO<sub>2</sub>膜21上にp型a-Si膜22を膜厚10 nmに成膜する。次に、添加物を含有しない液体状態の高次シランを用いる同様の方法によりp型a-Si膜22上にi型a-Si膜23を膜厚390 nmに成膜する。次に、ジホスフィンを含有する液体状態の高次シランを用いる実施例2と同様の方法により、i型a-Si膜23上にn型a-Si膜24を膜厚35 nmに成膜する。さらには、ガラス基板20を装置から取出して、抵抗加熱真空蒸着装置内を用いて、n型a-Si膜20上にAg電極25を形成してアモルファスシリコン太陽電池とした。

【0059】〔実施例11〕本実施例では、実験装置として図2に示す装置を使用し、基板として、p型結晶Si基板を使用して、結晶／アモルファスハイブリット型太陽電池を作製した。結晶／アモルファスハイブリット型太陽電池は、図5に示すように、p型結晶Si基板30に、n型poly-Si膜31と、p型a-Si膜32と、i型a-Si膜33と、n型a-Si膜34とを順次積層形成し、さらに、n型a-Si膜34上にはAg電極35を、p型結晶Si基板30の裏面にはAl電極36を、それぞれ形成して構成されている。

【0060】また、本実施例では、高次シランとして、実施例1と同様のもの（テトラシラン15 wt %、ペンタシラン50 wt %、ヘキサシラン30 wt %、ヘプタシラン5 wt %の混合物）を使用した。添加物としては、実施例5と同様のヘキサボランや、実施例2と同様のジホスフィンを用いた。

【0061】まず、実施例3と同様のジホスフィンを含有する液体状態の高次シランを用いて実施例3と同様の方法によりp型結晶Si基板30上にn型poly-Si膜31を30 μmの膜厚に成膜する。次に、ヘキサボランを含有する液体状態の高次シランを用いて、実施例6と同様の方法により、n型poly-Si膜31上にp型a-Si膜32を12 nmの膜厚に成膜する。次に、添加物を含有しない液体状態の高次シランを用いる同様の方法により、p型a-Si膜32上にi型a-Si膜33を405 nmの膜厚に成膜する。次に、ジホスフィンを含有する液体状態の高次シランを用いた実施例2と同様の方法により、i型a-Si膜33上にn型a-Si膜34を40 nmの膜厚に成膜する。その後、p型結晶Si基板30を装置から取出し、抵抗加熱真空蒸着装置を用いて、n型a-Si膜34上にAg電極35を形成し、続いて同様の抵抗加熱真空蒸着装置を用いてp型結晶Si基板30の裏面にAl電極36を形成して結晶／アモルファスハ



イブリット型太陽電池とした。

【0062】実施例1～9において成膜された膜の光導電率(A.M.1.5、100mW/cm<sup>2</sup>照射)、暗導電率、光学ギャップといった物性について測定を行い、表

1にまとめた。さらには、実施例10、11により作製した太陽電池のI-V特性について表2にまとめた。

【0063】

【表1】

	導電型	膜 質		
		光導電率 [S/cm]	暗導電率 [S/cm]	光学ギャップ[eV]
実施例1	n	$3.3 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-5}$	1.65
実施例2	n	$4.5 \times 10^{-3}$	$4.5 \times 10^{-5}$	1.81
実施例3	n	$2.9 \times 10^{-3}$	$2.7 \times 10^{-5}$	1.29
実施例4	p	$6.2 \times 10^{-5}$	$8.1 \times 10^{-5}$	1.72
実施例5	p	$8.8 \times 10^{-5}$	$8.5 \times 10^{-5}$	1.64
実施例6	p	$2.1 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-4}$	1.22
実施例7	p	$9.4 \times 10^{-5}$	$9.4 \times 10^{-5}$	1.68
実施例8	n	$5.0 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-4}$	1.77
実施例9	n	$6.2 \times 10^{-3}$	$6.1 \times 10^{-3}$	1.74

【0064】

【表2】

	特 性			
	開放電圧 [V]	短絡電流 [mA/cm <sup>2</sup> ]	曲線因子	変換効率 [%]
実施例10	0.83	9.8	0.51	6.3
実施例11	1.09	11.7	0.64	8.1

【0065】これらの測定データから明らかなように、本発明の方法で製造したシリコン膜および太陽電池は、a-Si膜を有するものであっても、poly-Si膜を有するものであっても、良好な特性を発揮することがわかる。

【0066】また、雰囲気だけに相違点がある実施例1と実施例8とを比較した場合には、実施例1の方が、光導電率や暗導電率のデータにおいて、数値が一桁優れていることがわかる。これは次のような理由によっている。

【0067】すなわち、塗布膜から添加物の一部が外部に放出するとシリコン膜に添加されるドーパ量が減少してしまい、これにより成膜されるシリコン膜の電気的特性が若干劣化するという現象が生じる。実施例8では、このようなドーパ量の減少に対しては対策を講じていない。これに対して、実施例1では、このようなドーパント源の減少に対して、雰囲気中にドーパント源と同じ原子を含む物質を添加するという対策を講じており、これによって塗布膜から外部に放出されるドーパント源を、外部（雰囲気）から補っている。そのため、このような対策を講じている分だけ、実施例1の特性が実施例8の特性より優れたものとなっている。

【0068】なお、上記した実施例10、11では、各種太陽電池において、本発明を実施したものであったが、本発明が実施できるのは太陽電池だけではなく、他の光電変換装置においても同様に実施でき、さらには、LSI、薄膜トランジスタ等の電子デバイスにおいても同様に実施できるのはいうまでもない。

【0069】また、上記した各実施例では、雰囲気として、添加物が含有する原子と同じ原子を含有する気体と不活性ガスとを混合した雰囲気を用いたが、添加物が含

20 有する原子と同じ原子を含有する物質の雰囲気下においても、本発明を実施できるのはいうまでもない。

【0070】

【発明の効果】本発明によればデバイスとして使用できる特性を有するシリコン膜を、従来のようなCVD法等での一定温度に加熱保持された基板上への気相からの堆積ではなく、ドーパント源となる添加物を添加した高次シランを液体状態で基板上に塗布した後、添加物含有高次シランを分解反応させて、内部から及び外部から均一にドーパされた状態でSi膜を基板上に作製することができた。これにより、デバイスの低コスト化が図れ、かつ、応用範囲が広がった。しかも、このような効果は、a-Si膜を有するものであっても、poly-Si膜を有するものであっても、同様に発揮することができる。

【0071】さらには、このような工程を、ドーパント源を含む雰囲気中で行うことにより、さらに、特性の優れたドーパ済Si膜を形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1のシリコン膜形成装置の断面図である。

【図2】本発明の実施例2のシリコン膜形成装置の断面図である。

【図3】本発明の実施例9のシリコン膜形成装置の断面図である。

【図4】本発明を実施可能なアモルファスシリコン太陽電池の断面図である。

【図5】本発明を実施可能な結晶／アモルファスハイブリット型太陽電池の断面図である。

【符号の説明】

1 塗布室

2 成膜

50 室

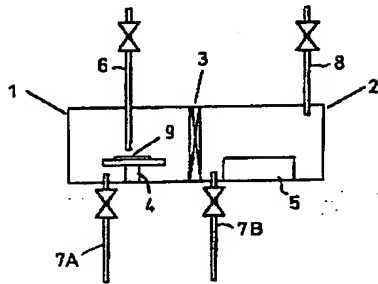
3 ゲートバルブ  
ンコーター  
5 加熱ヒータ  
シラン供給ライン  
7 A 排気ライン  
ライン  
8 ガス供給ライン  
基板  
10 高次シラン供給ライン  
加物供給ライン  
12 ガス供給ライン  
流管  
13 a 下側屈曲部  
体攪拌装置

4 スピ  
6 高次  
7 B 排気  
9 ガラ  
11 添  
13 合  
14 液

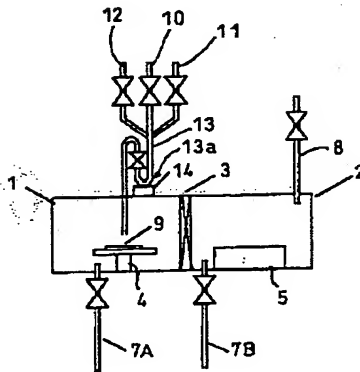
15 低圧水銀ランプ  
20 ガラス基板  
22 p型a-Si膜  
型a-Si膜  
24 n型a-Si膜  
電極  
30 p型結晶Si基板  
型poly-Si膜  
32 p型a-Si膜  
型a-Si膜  
34 n型a-Si膜  
電極  
36 A1電極

21 Sn  
23 i  
25 Ag  
31 n  
33 i  
35 Ag

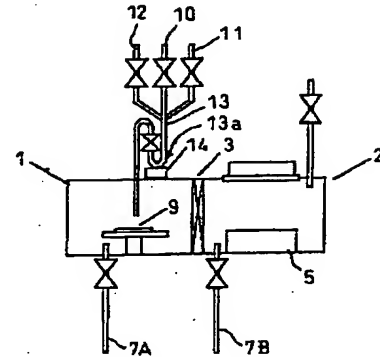
【図1】



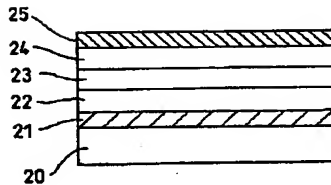
【図2】



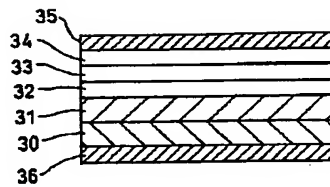
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 福山 恵一  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72)発明者 坂脇 彰  
千葉県市原市八幡海岸通り5-1 昭和電  
工株式会社HD研究開発センター内

(72)発明者 矢野 幸太郎  
千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和  
電工株式会社総合研究所内

(72)発明者 橘野 裕  
埼玉県秩父市大字下影森1505 昭和電工株  
式会社秩父研究所内

Fターム(参考) 4G072 AA01 AA02 BB09 BB12 BB13  
FF01 FF02 FF04 FF07 GG03  
HH03 JJ25 JJ45 LL11 LL13  
MM01 NN21 RR01 UU02  
5F045 AB03 AB04 AC01 AC19 AF03  
AF07 CA13 DA52 EB20  
5F051 AA03 AA05 BA05 CA06 CA20  
DA04 GA04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**